



## AUSLEGESCHRIFT

1 213 374

Nummer: 1 213 374

Aktenzeichen: R 31256 IV c/8 m

Anmeldetag: 11. Oktober 1961

Auslegungstag: 31. März 1966

## 1

Es ist bekannt, im Zeugdruck Eisfarben herzustellen, indem man schwach ätzalkalische Lösungen von Diazoaminoverbindungen zusammen mit geeigneten Kupplungskomponenten, z. B. Arylamiden der 2,3-Hydroxynaphthoesäure, oder der 2,3-Hydroxyanthracencarbonsäure, bei Gegenwart eines Verdickungsmittels auf Gewebe aus Baumwolle oder regenerierter Cellulose aufdruckt und anschließend durch Dämpfen mit saurem oder neutralem Dampf die Farbstoffbildung herbeiführt. Der unlösliche Azofarbstoff wird dabei direkt auf der Faser gebildet und waschecht fixiert.

Die zur Ausübung des beschriebenen Verfahrens benötigten Mischungen von Diazoaminoverbindungen und Kupplungskomponenten werden meistens in trockener Form verwendet, wobei man sie zur Herstellung der Druckpaste in einem Gemisch, das Wasser, eine organische, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, wie Alkohol oder Glykolderivate, sowie in der Regel eine genau vorgeschriebene Menge Ätznatron und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält, auflösen muß. Die umständliche Zubereitung derartiger Druckpasten wird in der Praxis als erheblicher Nachteil empfunden. Man ist daher dazu übergegangen, auch Druckpräparate in flüssiger Form in den Handel zu bringen, die eine Diazoaminoverbindung und die erforderliche Menge einer Kupplungskomponente in gelöster Form enthalten. Diese flüssigen, gebrauchsfertigen Präparate besitzen den Vorzug, daß ihre Handhabung besonders einfach und zuverlässig ist, da die einzelnen Bestandteile nicht getrennt abgewogen werden müssen. Sie lassen sich auch wesentlich angenehmer verarbeiten als die zum Stäuben neigenden pulverförmigen Produkte.

Seit kurzem sind auch solche flüssige Druckpräparate in den Handel gekommen, die durch Dämpfen mit neutralem Dampf zum Farbstoff entwickelt werden können. Das neutrale Dämpfverfahren, das seiner Vorteile wegen in der Praxis an Stelle des sauren Dämpfens immer mehr Eingang findet, erfordert aber die Herstellung sorgfältig ausgewählter, speziell abgestimmter Diazoaminoverbindungen, damit sowohl hohe Farbausbeute als auch gute Haltbarkeit der Präparate und der mit ihnen hergestellten Druckpasten erzielt werden. Bei der Herstellung flüssiger Präparate kommt hinzu, daß sie aus praktischen Gründen eine möglichst hohe Konzentration und eine gute Lagerbeständigkeit aufweisen sollen. Erfahrungsgemäß bestehen große Schwierigkeiten, alle die genannten Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß man in technisch besonders einfacher und vorteilhafter Weise zu sehr konzentrierten, gegebenenfalls Kupplungskomponen-

## Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Diazoaminoverbindungen

Anmelder:

Rohner A. G., Pratteln (Schweiz)

Vertreter:

Dr. H. Feder, Patentanwalt,  
Düsseldorf, Am Wehrhahn 77

Als Erfinder benannt:

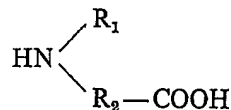
Dr. Walter Siegrist,  
Dr. Erwin Furrer, Pratteln;  
Dr. Jürg Rohner, Basel (Schweiz)

Beanspruchte Priorität:

Schweiz vom 14. Oktober 1960 (11 553).

## 2

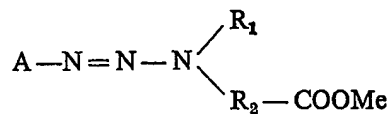
ten enthaltenden Lösungen von leicht spaltbaren, in saurem oder neutralem Dampf entwickelbaren Diazoaminoverbindungen gelangt, die sich zur Erzeugung von gelben bis roten sowie speziell auch von violetten, blauen und grünen Nuancen im Textildruck eignen, wenn man eine Diazoaminoverbindung, die durch Kondensation einer von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Diazokomponente mit einer oder mehreren als Stabilisator wirkenden aliphatischen Amino-carbonsäuren der allgemeinen Formel



erhalten worden ist, worin  $\text{R}_1$  eine Alkyl-, Isoalkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen und  $\text{R}_2$  eine Alkyl- oder Isoalkylengruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, mit mindestens einem organischen, mit Wasser unbeschränkt mischbaren, hingegen in konzentrierten anorganischen Elektrolyten praktisch unlöslichen Lösungsmittel mit hohem Lösevermögen für Diazoamino- und Kupplungskomponenten derart abtrennt, daß man die bei der Kondensation erhaltenen wäßrigen, verdünnten Lösungen der Diazoaminoverbindung unmittelbar mit dem organischen Lösungsmittel vermischt und mit einer ausreichenden Menge anorganischer, leicht wasserlöslicher Elektrolyte versetzt, so daß zwei Schichten, nämlich eine wäßrige Schicht, die durch

Dekantieren leicht abgetrennt werden kann, und eine organische Schicht, welche die gesamte Diazoaminoverbindung enthält, entstehen, worauf man die organische Schicht abtrennt.

Die nach der Erfindung verwendeten Diazoaminoverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



worin Me ein Alkalimetall und A den Rest einer aromatischen Base, die insbesondere auch zur Herstellung von violetten, blauen und grünen Eisfarben geeignet ist, darstellt und  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den großen Vorteil, daß die durch die vorstehende Formel bezeichneten Diazoaminoverbindungen aus ihren wäßrigen, bei der Fabrikation anfallenden verdünnten Lösungen in einem einzigen Arbeitsgang mit dem organischen Lösungsmittel extrahiert und in eine gebrauchsfertige, konzentrierte Lösung übergeführt werden können, ohne daß die betreffenden Diazoaminoverbindungen vorher in fester Form, sei es als Paste, sei es als Pulver, abgetrennt werden müssen. Damit entfallen aber mehrere Arbeitsgänge, wie Filtrieren, Trocknen und Mahlen. Außerdem gelingt es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die Diazoaminoverbindungen vollständiger den wäßrigen, bei der Fabrikation anfallenden Lösungen zu entziehen, als bei der gebräuchlichen, nur auf der Aussalzwirkung beruhenden Art der Abtrennung, bei welcher erhebliche Verluste in den Mutterlaugen nicht zu vermeiden sind.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Tatsache zugrunde, daß die nach diesem Verfahren verwendeten, in Wasser leichtlöslichen Diazoaminoverbindungen, wenn man sie mit der Emulsion bzw. dem Gemenge eines organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels der vorstehend genannten Art und einer konzentrierten, anorganischen Elektrolytlösung behandelt, überraschenderweise fast quantitativ von der organischen Phase aufgenommen werden, während sich nur eine verschwindend kleine Menge im wäßrigen Elektrolyten auflöst. Der Teilungskoeffizient ist hierbei um so günstiger, je leichter sich die Diazoaminoverbindung aus der wäßrigen Lösung durch anorganische Salze verdrängen läßt, und nimmt im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht der stabilisierenden Aminocarbonsäure zu; doch wird der Vergrößerung des Molekulargewichts dadurch eine Grenze gesetzt, daß nach Überschreiten eines optimalen Wertes die Löslichkeit der Diazoaminoverbindung im organischen Solvens wieder abnimmt.

Die genannten Diazoaminoverbindungen sind überraschenderweise auch in Gegenwart von Kupplungskomponenten, z. B. von Alkalisalzen der eingangs erwähnten Arylamide, in organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln der vorstehend erwähnten Art äußerst leicht löslich, so daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr hochkonzentrierte, beispielsweise 50%ige, gebrauchsfertige Lösungen für den Textildruck hergestellt werden können. Die erhaltenen Lösungen sind sehr gut haltbar und können während vieler Monate in völlig unverändertem Zustand aufbewahrt werden.

Die Herstellung dieser gebrauchsfertigen Lösungen der Diazoaminoverbindungen, die auch zusätzlich eine Kupplungskomponente, sowie gegebenenfalls freies Ätzalkali und/oder wasserlösliche organische Basen enthalten können, kann erfindungsgemäß in verschiedener Weise erfolgen.

So kann man die wäßrige Umsetzungslösung, die man durch Vereinigen der Diazolösung mit der Aminocarbonsäure in alkalischem Mittel erhält, mit der berechneten Menge eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels der genannten Art verrühren und hierauf eine so große Menge des aussalzend wirkenden anorganischen Elektrolyten, wie Kochsalz, Soda, Ätznatron, Natronlauge oder Mischungen dieser Elektrolyte zusetzen, daß sich das organische, die Diazoaminoverbindung enthaltende Lösungsmittel in Form feiner Tröpfchen ausscheidet. Nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung erhält man zwei klare Flüssigkeitsschichten, die sich durch Dekantieren leicht trennen lassen. Die organische, spezifisch leichtere Schicht kann als solche direkt verwendet werden, oder sie wird mit der berechneten Menge der Kupplungskomponente, gegebenenfalls unter Zufügen von Natronlauge und/oder einer wasserlöslichen organischen Base, verrührt, bis eine homogene Lösung erzielt ist. Man erhält so klare, hochkonzentrierte Lösungen, die leicht auf einen Gehalt von 50% eingestellt werden können und nach Vermischen mit Verdickungsmitteln gebrauchsfertige Druckpasten liefern, ohne daß irgendwelche Zusätze erforderlich wären.

Die eben beschriebene Ausführungsform des Verfahrens wird vorzugsweise angewendet, wenn die beizumischende Kupplungskomponente in trockener und praktisch reiner Form vorliegt. Gegebenenfalls kann auch derart vorgegangen werden, daß das organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel der wäßrigen Lösung der stabilisierenden Aminocarbonsäure zugefügt und erst nachher die Umsetzung mit der Diazolösung vollzogen wird.

Das vorliegende Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß die Kupplungskomponente, sofern sie in der salzgesättigten wäßrigen Schicht genügend schwer löslich ist, bereits vor der Extraktion dem organischen Lösungsmittel beigegeben wird. In diesem Fall wird die extrahierende Flüssigkeit erst dann zum Umsetzungsgemisch zugesetzt, wenn die Bildung der Diazoaminoverbindung vollständig beendet ist. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens kann die Kupplungskomponente auch in nicht trockener und/oder mit anorganischen, wasserlöslichen Salzen verunreinigter Form, z. B. als feuchtes Filtergut, zum Einsatz gelangen, so daß sich das vorgängige Trocknen und/oder Reinigen der zu verwendenden Kupplungskomponente erübrigt.

Man kann ferner bei jeder dieser Ausführungsformen des Verfahrens die Eigenschaften der erhaltenen konzentrierten Lösungen dadurch modifizieren, daß man als Stabilisator für die zu stabilisierende Diazoaminoverbindung nicht nur eine einzige, sondern eine Mischung von zwei oder mehreren der durch die vorliegende Erfindung beanspruchten Aminocarbonsäuren einsetzt. Hierdurch kann gegebenenfalls eine weitere Verbesserung der Löslichkeit der Diazoaminoverbindung im organischen Lösungsmittel erreicht werden.

Als Ausgangsstoffe für die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Diazoaminoverbin-

dungen kommen beispielsweise die Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen der Alkyl- und Alkoxysubstitutionsprodukte des 3- oder 4-Chloranilins, des 1-Amino-4-benzoylaminobenzols, des 4,4'-Diaminodiphenyls sowie des 4-Aminodiphenylamins in Betracht.

Als Beispiele für die zur Herstellung der verwendeten Diazoaminoverbindungen dienenden, stabilisierenden Aminocarbonsäuren seien genannt: Methylaminoessigsäure, Äthylaminoessigsäure, Isopropylaminoessigsäure, Allylaminoessigsäure, Methoxypropylaminoessigsäure, Cyclohexylaminoessigsäure, Methylaminopropionsäure, Äthylaminopropionsäure, Äthanolaminopropionsäure, Methoxypropylaminopropionsäure, Cyclohexylaminopropionsäure, Äthylaminoisobuttersäure und Äthanolaminoisobuttersäure.

Von besonderer Bedeutung für die Durchführung des geschilderten, technisch vorteilhaften Verfahrens ist die Auswahl des organischen Lösungsmittels mit hohem Lösevermögen für Diazoamino- und Kupplungskomponenten, das mit Wasser beliebig mischbar, jedoch fast unlöslich in gesättigten anorganischen Elektrolytlösungen ist. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise Isopropylalkohol, Dioxan, Äthylenglykolmonoäthyläther, Diäthylenglykol oder Thiodiäthylenglykol. Besonders gute Ergebnisse werden mit Lösungsmitteln erhalten, die aus ihren wäßrigen Lösungen leicht durch Zugabe von Kochsalz und/oder Soda und/oder Natronlauge ausgeschieden werden, weil diese Elektrolyte gleichzeitig auch sehr wirksam die Löslichkeit der erfindungsgemäß verwendeten Diazoaminoverbindungen in der wäßrigen Phase erniedrigen. Als sehr geeignet haben sich Mischungen der genannten Lösungsmittel erwiesen, insbesondere Mischungen von Isopropylalkohol und Äthylenglykolmonoäthyläther, welche die Vorteile der ersten Komponenten niederes spezifisches Gewicht und geringe Löslichkeit in wäßrigen Elektrolytlösungen mit den Vorteilen der zweiten Komponente — sehr gutes Lösevermögen für die verfahrensgemäßen Diazoaminoverbindungen — zu vereinigen erlauben. Das

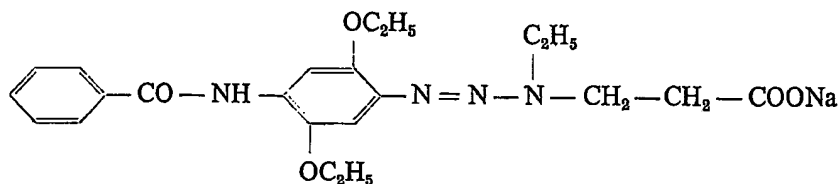
spezifische Gewicht und das Lösevermögen solcher Mischungen können durch Ändern des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten in einfacher Weise wirksam variiert und optimal eingestellt werden, wodurch die Trennung der beiden verfahrensgemäßen Flüssigkeitsphasen wesentlich erleichtert wird.

Eine weitere Verbesserung der Lösungsmiteleeigenschaften läßt sich gegebenenfalls durch einen Zusatz von tertiären, mit Wasser mischbaren organischen Basen erzielen. Ihr günstiger Einfluß kann beispielsweise in einer Verbesserung des Lösevermögens gegenüber Kupplungskomponenten bestehen, oder in einer rascheren Trennung der organischen und der wäßrigen Phase, oder auch in einer Verbesserung der Haltbarkeit der gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Lösungen sowie der damit hergestellten Druckpasten. Als organische, eine oder mehrere dieser Wirkungen herbeiführende Base hat sich insbesondere Diäthylaminoäthanol sehr gut bewährt und wird daher bevorzugt verwendet.

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtseinheiten.

### Beispiel 1

30 Teile 1-Amino-4-benzoylaminobenzol werden in eine Mischung von 150 Teilen Wasser und 15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlen eingetragen und bei 10 bis 18°C in üblicher Weise diazotiert durch Zufießenlassen von 28 Teilen 25%iger Natriumnitritlösung. Man filtriert von geringen Verunreinigungen ab und läßt die erhaltene klare Diazolösung bei 5 bis 10°C innerhalb etwa einer Stunde in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von 14 Teilen Äthylaminopropionsäure einfließen. Anschließend erwärmt man die Umsetzungslösung auf etwa 30°C, wobei eine klare, schwachbräunlichgefärbte Lösung der gebildeten Diazoaminoverbindung von der Formel



erhalten wird. Die klare Lösung wird hierauf durch Zufügen von Natronlauge schwach laugenalkalisch eingestellt und mit 20 Volumprozent Soda sowie 8 Volumprozent Kochsalz verrührt. Anschließend läßt man eine vorher bereitete klare Lösung von 26 Teilen 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilid in 75 Teilen Äthylenglykolmonoäthyläther, 10 Teilen Isopropylalkohol und 16 Teilen 30%iger Natronlauge unter Rühren einfließen. Man erhält eine bräunliche Emulsion, die beim Stehenlassen im Scheidetrichter rasch zwei Schichten bildet, die leicht getrennt werden können. Die untere, wäßrige Schicht enthält nur etwa 3% der ursprünglich vorhandenen Diazoaminoverbindung, während etwa 97% derselben sowie über 98% des eingesetzten 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilids sich in der Lösungsmittelschicht befinden. Die gewonnene sehr konzentrierte Lösung wird durch Zugabe von weiterem Äthylenglykolmonoäthyläther

verdünnt, bis das Gewicht der Mischung etwa 180 bis 200 Teile beträgt. Die so erhaltene klare, mit Wasser beliebig mischbare Flüssigkeit weist gegenüber pulverförmigen Handelsprodukten einen Gehalt von über 50% auf. Sie liefert nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusetzen zu einem der üblichen Verdickungsmittel eine gebrauchsfertige Druckpaste, die nach kurzem Dämpfen mit saurem oder neutralem Dampf ein intensives, klares Blau ergibt.

Man erhält ein ähnliches Ergebnis, wenn zur Stabilisierung der Diazoverbindung eine äquivalente Menge Äthanolaminopropionsäure an Stelle der Äthylaminopropionsäure benutzt wird.

Die Alkylaminopropionsäuren können leicht und mit vorzüglichen Ausbeuten aus Acrylsäureestern oder Acrylsäureamid durch Anlagern der entsprechenden Alkylamine und darauffolgende Verseifung der entstandenen Anlagerungsprodukte gewonnen werden.

### Beispiel 2

30 Teile 1-Amino-4-benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol werden diazotiert, wie im Beispiel 1 angegeben, und bei 5 bis 10°C mit einer sodaalkalisch gehaltenen Lösung eines Gemisches von 9,5 Teilen Cyclohexylaminoessigsäure und 10 Teilen Cyclohexylaminopropionsäure in 120 Teilen Wasser und 50 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther vereinigt. Die gebildeten Diazoaminoverbindungen scheiden sich in Form einer Emulsion zum größten Teil aus. Man erwärmt auf 30°C, fügt weitere 30 Teile Äthylenglykol-monoäthyläther sowie 20 Teile Isopropylalkohol hinzu und salzt hierauf mit 50 Teilen Soda und 80 Teilen Kochsalz aus. Nach kurzem Stehenlassen im Scheidetrichter bilden sich zwei Schichten. Die obere, aus dem organischen Lösungsmittel bestehende Schicht enthält in praktisch quantitativer Ausbeute die bei der Kondensation entstandenen Diazoaminoverbindungen.

Die abgetrennte Lösungsmittelschicht wird hierauf mit 26 Teilen 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilid sowie mit der berechneten, einen geringen Überschuss aufweisenden Menge 30%iger Natronlauge verrührt, bis das Anilid klar gelöst ist. Man erhält so eine sehr konzentrierte, gebrauchsfertige Lösung, die ein ebenso intensives, klares Blau wie die im Beispiel 1 beschriebenen Lösungen ergibt.

### Beispiel 3

27,2 Teile 1-Amino-4-benzoylamino-2,5-dimethoxybenzol werden in üblicher Weise diazotiert und bei dauernd sodaalkalischer Reaktion mit einer wäßrigen Lösung von 10,7 Teilen Methylaminoessigsäure vereinigt. Die erhaltene klare Umsetzungslösung wird auf 25°C erwärmt und mit 15 Teilen Isopropylalkohol versetzt. Nach Einstreuen von 10 Volumprozent Soda und 18 Volumprozent Kochsalz läßt man unter gutem Rühren eine Lösung von 26 Teilen 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilid in 70 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther und 15 Teilen 30%iger Natronlauge einfließen. Die erhaltene Emulsion wird nach der im Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise aufgearbeitet. Die abdekantierte Lösungsmittelschicht stellt ein hochkonzentriertes Präparat dar, welches Kupplungs- und Diazoaminokomponente in gebrauchsfertiger Form enthält. Man kann es mit Wasser beliebig verdünnen und mit den üblichen Verdickungsmitteln versetzen. Die so erhaltene Druckpaste liefert nach dem Anwenden auf Textilgewebe aus Cellulosematerialien nach kurzem Dämpfen mit saurem oder neutralem Dampf ein sehr kräftiges rotstichiges Blau.

Nach der gleichen Methode und mit gleich gutem Ergebnis lassen sich gebrauchsfertige, konzentrierte Lösungen unmittelbar aus der wäßrigen Umsetzungslösung herstellen, wenn die Methylaminoessigsäure durch ein Gemisch von Äthylaminoessigsäure und Isopropylaminoessigsäure ersetzt wird.

### Beispiel 4

Man läßt unter Rühren eine aus 25,6 Teilen 1-Amino-2-methoxy-4-benzoylamino-5-methylbenzol bereitete Diazolösung bei etwa 5°C in eine Lösung einfließen, die ein Gemisch der Natriumsalze von Äthylaminopropionsäure und Äthanolaminopropionsäure enthält. Durch gleichzeitiges Eintropfen von Natronlauge wird der pH-Wert der Umsetzungslösung stets auf

etwa 10 gehalten. Die Umsetzung zu den entsprechenden Diazoaminoverbindungen vollzieht sich sehr rasch. Die erhaltene klare Lösung wird hierauf mit Natronlauge deutlich laugenalkalisch eingestellt und auf 30°C erwärmt. Alsdann läßt man unter Rühren eine Lösung einfließen, die durch Auflösen von 26 Teilen 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilid in einer Mischung von 65 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther, 15 Teilen Isopropylalkohol und 15 Teilen 30%iger Natronlauge hergestellt wurde. Durch Aus-salzen mit Soda und Kochsalz erhält man eine Emulsion, die nach dem Trennen im Scheidetrichter eine sehr konzentrierte, gebrauchsfertige Lösung liefert, die etwa 97% der Diazoaminoverbindungen und über 98% der Kupplungskomponente enthält. Die mit dieser Lösung hergestellten Druckpasten liefern nach der Entwicklung mit essigsauerm oder neutralem Dampf ein tiefes, reines Violett. Die Konzentration der Vorratslösung beträgt über 50% im Vergleich zu den handelsüblichen pulverförmigen Produkten.

### Beispiel 5

12,2 Teile Dianisidinbase werden tetrazotiert und nach dem gleichen Verfahren mit Äthylaminopropionsäure kondensiert, wie im Beispiel 1 beschrieben. Man erhält eine klare wäßrige Lösung der gebildeten Diazoaminoverbindung. Man erwärmt auf 30°C und salzt nach Zufügen von 25 Teilen 30%iger Natronlauge und 25 Teilen Diäthylaminoäthanol mit 10 Volumprozent Soda und 15 Volumprozent Kochsalz aus. Gleichzeitig läßt man das Lösungsmittel einlaufen, bestehend aus einer Lösung von 40 Teilen 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilid in 50 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther, 30 Teilen Wasser und 25 Teilen 25%iger Natronlauge. Es entsteht eine dunkle Emulsion, die sich beim Stehenlassen in einem Scheidetrichter rasch in zwei Schichten trennt. Die wäßrige Schicht enthält alle anorganischen Salze, die Hauptmenge der überschüssigen Natronlauge sowie wenige Prozent der Diazoaminoverbindung. In der abgetrennten Lösungsmittelschicht befinden sich mehr als 95% der Diazoamino- und der Kupplungskomponente. Das hochkonzentrierte Farbstoffpräparat kann mit Wasser beliebig verdünnt und den üblichen Verdickungsmitteln zugesetzt werden. Nach dem Bedrucken der Textilien und Dämpfen mit neutralem Dampf im Mather-Platt entsteht ein dunkles, farb-starkes Marineblau.

### Beispiel 6

In eine Lösung von 21 Teilen des Natriumsalzes der Äthylaminoessigsäure in 150 Teilen Wasser und 25 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther trägt man portionsweise eine Paste ein, die durch Diazotieren von 21,4 Teilen 4-Amino-3-methoxy-diphenylamin erhalten wurde. Man rührt mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 5°C, wobei der pH-Wert der Mischung durch Eintropfen von Natronlauge stets auf 9,5 bis 10,0 gehalten wird. Es resultiert eine bräunliche, klare Lösung, die zur Entfernung geringer Verunreinigungen unter Zusatz von etwas Aktivkohle filtriert wird. Diese Lösung kann unmittelbar zur Herstellung des konzentrierten, gebrauchsfertigen Farbstoffpräparats verwendet werden, ohne daß eine Abtrennung der Diazoaminoverbindung in fester Form erforderlich ist. Man löst 25 Teile 2,3-Hydroxy-

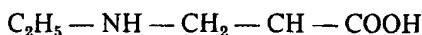
naphthoesäure-3'-nitroanilid in 60 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther, 15 Teilen Isopropylalkohol und 20 Teilen 30%iger Natronlauge und fügt die so erhaltene Lösung unter gutem Rühren zur wäßrigen Lösung der Diazoaminoverbindung, wobei gleichzeitig 10 Volumprozent Soda und anschließend 15 Volumprozent Kochsalz eingestreut werden. Man rührt bei etwa 25°C, bis sich die zugesetzten Salze völlig gelöst haben, und trennt die entstandene Emulsion im Scheidetrichter. Die dunkel gefärbte Lösungsmittelschicht wird, wenn nötig, filtriert und durch Zugabe einer geringen Menge Natronlauge schwach ätzalkalisch eingestellt, wodurch die Haltbarkeit der mit dieser konzentrierten Lösung hergestellten Druckpasten wesentlich verbessert wird. Sie liefern, auf Baumwolle gedruckt und mit neutralem Dampf entwickelt, grünstichige, sehr brillante Blautöne, die vorzügliche Echtheiten besitzen.

### Beispiel 7

Man stellt, wie im Beispiel 1 beschrieben, eine wäßrige Lösung der Diazoaminoverbindung her, die durch Vereinigung von diazotiertem 1-Amino-4-benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol mit Äthylaminopropionsäure entsteht. Verfährt man im übrigen, wie im Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch das 2,3-Hydroxynaphthoesäureanilid durch eine äquivalente Menge des 2,3-Hydroxyanthracencarbonsäure-2'-methylanilids, so gewinnt man eine klare, äußerst konzentrierte, gebrauchsfertige, sehr gut haltbare Lösung. Die Entwicklung der damit hergestellten Drucke, die durch sauren oder neutralen Dampf vollzogen werden kann, ergibt ein intensives blautichiges Grün. Die Konzentration der handelsfertig eingestellten Lösungen kann mit Leichtigkeit auf 50% des Gehaltes der üblichen pulverförmigen Handelsprodukte gebracht werden.

### Beispiel 8

Man stellt aus 19,4 Teilen salzsaurem 1-Amino-2-methoxy-5-chlorbenzol in bekannter Weise eine Diazolösung her und vereinigt diese bei 0 bis 2°C mit einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Äthylaminoisobuttersäure der Formel



wobei der pH-Wert der Umsetzungslösung auf etwa 8,5 bis 9,0 gehalten wird. Es entsteht eine klare, schwachgelbliche Lösung der leicht wasserlöslichen Diazoaminoverbindung. Inzwischen löst man 28 Teile 2,3 - Hydroxynaphthoesäure - 2' - methoxyanilid in 35 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther, 5 Teilen Isopropylalkohol und 17 Teilen 30%iger Natronlauge. Nachdem Lösung eingetreten ist, fügt man etwa 180 Teile 50%iger Natronlauge hinzu, worauf man unter Kühlen und gutem Rühren die oben erhaltene Lösung der Diazoaminoverbindung einlaufen läßt. Man gibt etwa 35 Teile Kochsalz zu, rührt noch kurze Zeit und füllt die erhaltene Emulsion in einen Scheidetrichter ein. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, die nach einigem Stehenlassen leicht getrennt werden können. Die obere Schicht enthält die gebildete Diazoaminoverbindung sowie die zugesetzte Kupplungskomponente in fast quantitativer Ausbeute. Die

abgetrennte Schicht stellt eine klare, gelbliche, äußerst konzentrierte Flüssigkeit dar, die leicht auf einen Gehalt von 50% in bezug auf die höchstkonzentrierten pulverförmigen Handelsprodukte eingestellt werden kann. Die mit dieser Lösung hergestellten Druckpasten liefern nach dem Dämpfen mit saurem Dampf klare, sehr kräftige Rotfärbungen, die vorzügliche Echtheiten besitzen.

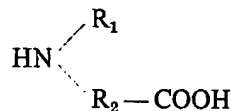
Nach der gleichen Arbeitsweise erhält man, wenn als Base das 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol und als Kupplungskomponente das 2,3-Hydroxynaphthoesäure-2'-methylanilid eingesetzt wird, höchstkonzentrierte, gebrauchsfertige Lösungen, die nach entsprechender Verdünnung und Zugabe von Verdickungsmitteln nach dem Säuredampfverfahren kräftige, brillante Scharlachfärbungen ergeben. Ersetzt man in diesem Beispiel die zuletzt genannte Kupplungskomponente durch eine äquivalente Menge des N,N'-Bis-(acetoacetyl)-o-tolidins und verfährt nach der Arbeitsweise des Beispiels 2, so gelangt man bei der Entwicklung mit schwach saurem Dampf zu einem intensiven, reinen Gelb.

Die als Stabilisator verwendete Äthylaminoisobuttersäure kann leicht und mit sehr guter Ausbeute durch Anlagern von Äthylamin an Methacrylsäureester und nachfolgendes Verseifen des Anlagerungsprodukts dargestellt werden.

Für die Herstellung der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Diazoaminoverbindungen und für die Herstellung der dazu benötigten Ausgangsstoffe, wie sie insbesondere am Ende der Beispiele 1 und 8 beschrieben ist, wird im Rahmen des vorliegenden Schutzrechtes kein Schutz in Anspruch genommen.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von für den Textildruck geeigneten, gegebenenfalls Kupplungskomponenten enthaltenden Lösungen von Diazoaminoverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazoaminoverbindung, die durch Kondensation einer von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Diazo-komponente mit einer oder mehreren als Stabilisator wirkenden, aliphatischen Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel



erhalten worden ist, worin R<sub>1</sub> eine Alkyl-, Isoalkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen und R<sub>2</sub> eine Alkyl- oder Isoalkylengruppe mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, mit mindestens einem organischen, mit Wasser unbeschränkt mischbaren, hingegen in konzentrierten anorganischen Elektrolyten praktisch unlöslichen Lösungsmittel mit hohem Lösevermögen für Diazoamino- und Kupplungskomponenten derart abtrennt, daß man die bei der Kondensation erhaltenen wäßrigen, verdünnten Lösungen der Diazoaminoverbindung unmittelbar mit dem organischen Lösungsmittel vermischt und mit einer ausreichenden Menge anorganischer, leicht wasserlöslicher Elektrolyte versetzt, so daß zwei Schichten, nämlich eine wäßrige Schicht, die durch Dekantieren leicht

abgetrennt werden kann, und eine organische Schicht, welche die gesamte Diazoaminoverbindung enthält, entstehen, worauf man die organische Schicht abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Stabilisierung der Diazo-komponente eine Mischung mehrerer der im Anspruch 1 gekennzeichneten Aminocarbonsäuren verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verwendet, das in Wasser unbeschränkt löslich, hingegen in konzentrierten Lösungen von Kochsalz und/oder Soda und/oder Natronlauge praktisch unlöslich ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel ein Gemisch von Äthylenglykolmonoäthyl-äther und Isopropylalkohol verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem organischen Lösungsmittel eine mit Wasser mischbare organische Base zufügt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Base Diäthylaminoäthanol zufügt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man nach erfolgter Extraktion der Diazoaminoverbindung bzw. der Diazoaminoverbindungen die so erhaltene Lösung abtrennt und mit einer Kupplungskomponente vermischt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion der Diazoaminoverbindung bzw. der Diazoaminoverbindungen aus der wäßrigen Umsetzungslösung mit einem eine Kupplungskomponente enthaltenden Lösungsmittel durchführt.